

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
FRANÇOIS MORIN

EFFET DE LA PRESSION ET DE L'ADDITION DE FER SUR LA  
DÉSORPTION DU SYSTÈME  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$

JANVIER 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

# Résumé

Ce mémoire de maîtrise porte sur le  $\text{LiBH}_4$  comme matériau de stockage d'hydrogène. Plus précisément, il traite de la caractérisation et la catalyse de l'absorption-désorption du système couplé  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ . Ces travaux ont fait l'objet d'une publication présenté en section 3 de ce document. L'étude porte sur l'ajout de fer comme catalyseur à la désorption et l'évaluation de l'effet d'une variation subite de la pression, sur la cinétique de désorption. Les résultats ont démontré que l'ajout fer à 10 %-poids n'améliore pas la cinétique de désorption, mais rend la réaction de désorption plus complète. L'imposition au système d'une subite variation de pression permet de réduire par un facteur 10 le temps de désorption. Cette perturbation limite la période d'incubation tout en préservant la réversibilité.

Le mémoire est divisé en trois parties. L'hydrogène comme vecteur énergétique, dans un contexte général, est abordé dans la première section. La deuxième partie est consacrée aux travaux de maîtrise. Les connaissances sur le  $\text{LiBH}_4$  et le système couplé au  $\text{MgH}_2$  sont d'abord passé en revue. Les résultats des expérimentations, les plus importants, et les méthodes expérimentales sont ensuite discutées. L'article est présenté à la section 3.

# Avant-propos

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide, de près ou de loin, et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette maîtrise en physique.

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le professeur Jacques Huot, qui m'a offert son soutien et son écoute tout au long de ma maîtrise et de la rédaction de ce mémoire. Jacques m'a permis de développer ma persévérance scientifique.

Le professeur Jacques Goyette reçoit toute ma gratitude pour son écoute et son aide fournie en temps voulu.

Je voudrais remercier le personnel de l'atelier mécanique et de l'institut de recherche ainsi que les étudiants pour leur aide précieuse, leur soutien, leurs sages conseils et les précieux liens d'amitié tissés pendant mes années à l'UQTR.

Je remercie Hydro-Québec pour l'aide financière octroyée pendant mes années d'études. Une aide précieuse dont je n'aurais pu me passer.

À tous mes amis, mes proches et à Bianka, merci d'exister.

*À la personne la plus importante...*

*Lâche pas ! On va les avoir les  
Anglais ! (de : Jacques Goyette)*

# Table des matières

Résumé	ii
Avant-propos	iii
Table des matières	v
Table des figures	vii
1 Introduction	0
<b>I L'hydrogène comme vecteur énergétique</b>	<b>2</b>
2 Perspective historique	3
3 Hydrogène et sources non conventionnelles d'énergie	6
4 Stockage	8
4.1 Stockage sous pression . . . . .	9
4.2 Liquide . . . . .	10
4.3 Physisorption . . . . .	11
4.4 Chimisorption . . . . .	12
<b>II Projet de recherche</b>	<b>14</b>
5 Les hydrures complexes	15
5.1 Le $\text{LiBH}_4$ . . . . .	16

5.1.1	Structure . . . . .	16
5.1.2	Stabilité thermodynamique . . . . .	17
5.1.3	Cinétique et mécanisme d'absorption et de désorption . . . . .	19
<b>6</b>	<b>Le système <math>\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2</math></b>	<b>21</b>
6.1	Synthèse . . . . .	22
6.2	Cinétique et mécanisme de catalyse d'absorption et de désorption . . .	23
<b>7</b>	<b>Présentation du projet et principaux résultats</b>	<b>26</b>
7.1	Objectifs . . . . .	27
7.2	Outils de caractérisation . . . . .	28
7.3	Synthèse . . . . .	29
7.4	Résultats . . . . .	29
7.4.1	Structure cristalline . . . . .	29
7.4.2	Cinétique de désorption . . . . .	32
<b>III</b>	<b>L'article</b>	<b>36</b>
	Résumé	37
	Conclusion	39
	Bibliographie	41

# Table des figures

5.1	La structure orthorhombique et hexagonale du $\text{LiBH}_4$ . [13, 11] . . . . .	17
5.2	Température de décomposition des composés $\text{KBH}_4$ , $\text{NaBH}_4$ et $\text{LiBH}_4$ , pour une pression d'équilibre de 1 bar, en fonction de l'électronégativité de Pauling de leurs cations respectifs. [16] . . . . .	18
5.3	Décomposition thermique du $\text{LiBH}_4$ . Débit et capacité massique d' $\text{H}_2$ en fonction de la température. [11] . . . . .	19
6.1	Décomposition thermique du $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ . Capacité massique d' $\text{H}_2$ en fonction du temps [19]. . . . .	24
6.2	Absorption du $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + 3 \text{ mol\% TiCl}_3$ à 100 bar [21]. (a) Température du four (b) première absorption (c) seconde absorption (d) troisième absorption. [21] . . . . .	25
7.1	Patron de diffraction rayon X $\text{MgH}_2$ nanocristallin. . . . .	30
7.2	Patron de diffraction de rayon X $2 \text{ LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ \%-poids Fe}$ ( $x$ $= 0, 10$ ) après broyage. De haut en bas respectivement avec et sans fer. . . . .	30
7.3	Patron de diffraction de rayon X $2 \text{ LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ \%-poids Fe}$ ( $x=$ $0,10$ ) après désorption. Patron du haut avec fer, patron du bas sans fer. . . . .	31
7.4	Profil cinétique de désorption $2 \text{ LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ pour différentes pressions de désorption. . . . .	33
7.5	Profil cinétique de désorption $2 \text{ LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ \%-poids Fe}$ ( $X = 0,$ $10$ ) . . . . .	34
7.6	Profil cinétique d'absorption $2 \text{ LiH} + \text{MgB}_2 + X \text{ \%-poids Fe}$ ( $X = 0, 10$ ) . . . . .	35



# Chapitre 1

## Introduction

Pendant longtemps, les êtres humains ont eu la biomasse pour seule source d'énergie. La force musculaire était alors la seule manière de produire un travail mécanique. C'est avec l'arrivée de la machine à vapeur de Newcomen en 1712 que la puissance mécanique est devenue disponible en quantité. C'est ce qui a amorcé la révolution industrielle et profondément changé notre société. S'est alors initiée une augmentation constante de la demande en énergie. Dans le dernier siècle, la population humaine a quadruplé et la demande énergétique a été multipliée par 24. [1, 2] Aujourd'hui, avec une demande énergétique qui explose, nos sociétés cherchent encore à produire de plus en plus d'énergie.

Mondialement la demande énergétique est comblée majoritairement par l'exploitation des ressources fossiles. Cependant, ces ressources sont limitées en quantité et leur utilisation modifie l'équilibre naturel de la biosphère. La communauté scientifique cherche donc à développer des solutions durables de production d'énergie. Un des aspects de cette recherche concerne le transport et stockage de l'énergie. Le développement de technologies novatrices dans ce domaine est indispensable à l'émergence

de nouveaux modes de production et de transformation de l'énergie. Considérant une densité énergétique massique nettement plus grande que celle de l'essence, les scientifiques et les industriels, depuis les années 50, se sont penchés sur l'hydrogène comme vecteur de transport et de stockage de l'énergie.

Ma maîtrise en physique porte sur le  $\text{LiBH}_4$  comme matériau de stockage d'hydrogène. Plus précisément, elle traite des moyens d'augmenter la cinétique de désorption du système couplé  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ . Essentiellement j'ai étudié le fer comme catalyseur à la désorption et j'ai évalué l'influence d'une variation subite de pression sur la cinétique de désorption du système.

Ce mémoire constitue une synthèse de ces travaux de recherche, qui ont mené à la rédaction d'un article scientifique. Les deux premières parties seront consacrées d'une part, à une présentation générale et une mise en contexte de l'hydrogène comme vecteur énergétique et ensuite à la présentation du  $\text{LiBH}_4$  et du système couplé avec le  $\text{MgH}_2$ . L'état des connaissances, les méthodes de synthèse ainsi que la chimie et les mécanismes de catalyse sont exposés. La méthode expérimentale et les résultats les plus importants de la recherche sont brièvement abordés, après quoi sera présenté l'article, en troisième et dernière section de ce document.

## Première partie

# L'hydrogène comme vecteur énergétique

## Chapitre 2

### Perspective historique

L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique, initialement appelé « air inflammable ». Henry Cavendish au 18<sup>ème</sup> siècle, a été le premier à l'avoir isolé et identifié comme élément. Aujourd'hui, nous savons que l'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers et qu'il compte pour 75 % de sa masse. Sur la terre, l'hydrogène sous sa forme atomique (H) ou moléculaire (H<sub>2</sub>) est très rare. C'est essentiellement sous différentes formes liées qu'on le retrouve. L'eau, les hydrocarbures et autres molécules organiques en sont des exemples.

Avec la découverte de l'hydrogène par Cavendish, la possibilité qu'il existe des éléments chimiques aux propriétés distinctes, autres que l'eau, la terre, l'air et le feu, commence à faire son chemin. C'est avec le chimiste français Lavoisier (1743-1794) que fut acceptée l'idée que les éléments chimiques avaient leurs propriétés spécifiques et ne dépendaient pas de propriétés générales de la matière. C'est d'ailleurs lui qui, en 1787, proposa à l'Académie des sciences de Paris toute une nomenclature pour les éléments, chaque nom étant basé sur une propriété, la plus évidente à l'époque, de l'élément considéré. L'air inflammable reçut le nom que l'on connaît aujourd'hui : « hydrogène », du grec « Hydro » qui signifie eau et « genes » qui veut dire créer.

L'hydrogène a rapidement été identifié comme combustible. D'ailleurs, sa chaleur de combustion a été une des premières propriétés à être quantifiée (Lavoisier et Pierre Laplace ; 1783-1784). Déjà au 19<sup>ème</sup> siècle, l'hydrogène était utilisé comme additif au gaz pour le chauffage et l'éclairage des maisons. Plus tard, en 1839, Sir William Grove construisit la première pile à hydrogène, essentiellement le processus inverse de l'électrolyse de l'eau découvert plus tôt au début du siècle. C'était l'ancêtre de la pile à combustible que l'on connaît aujourd'hui. Cependant, avec l'arrivée du moteur électrique et de la dynamo en 1866, les recherches en ce domaine se sont pratiquement éteintes. Néanmoins, des découvertes importantes impliquant l'hydrogène sont à signaler. En 1861, via l'observation du spectre d'émission du soleil, il est déterminé que l'hydrogène en est un constituant majeur. En 1866, T. Graham rapporte l'absorption de grande quantité d'hydrogène par le palladium, identifiant ainsi le premier hydrure métallique. En 1909 le chimiste allemand Fritz Haber développe le processus catalysé de synthèse de l'ammoniac, avec de l'hydrogène et de l'azote. En 1931 et 1935, les découvertes respectives du deutérium et tritium, les deux isotopes de l'hydrogène, sont réalisées.

Avant le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, l'hydrogène est surtout utilisé dans des procédés d'extraction de l'industrie pétrochimique, et sert à faire voler des ballons dirigeables. C'est en 1955 qu'Eduard Justi décrit l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Plus tard dans les années 70, avec les préoccupations environnementales grandissantes de nos sociétés, des projets seront bâtis autour des sources d'énergie non conventionnelles, basées sur l'hydrogène comme vecteur énergétique. [3, 4]

Aujourd'hui, l'idée de l'hydrogène comme vecteur énergétique a fait son chemin. Moteur d'une recherche scientifique aux champs de compétence diversifiés, le vecteur hydrogène a permis l'émergence de technologies nouvelles telles que les batteries nickel hydrure métallique, les piles à combustible, les techniques de compression, de filtration et de liquéfaction de l'hydrogène. Cela sans compter la contribution à l'avancement des connaissances fondamentales tout particulièrement en science des matériaux et réactions solide-gaz.

## Chapitre 3

# Hydrogène et sources non conventionnelles d'énergie

L'hydrogène possède une grande densité gravimétrique d'énergie, il peut être produit, stocké et utilisé de nombreuses façons. Dans le cadre de la diversification des méthodes de production de l'énergie, l'hydrogène, plus qu'un produit utilitaire, peut être utilisé comme vecteur énergétique, l'objectif étant de fournir un véhicule énergétique pouvant se coupler aux sources d'énergie non conventionnelles.

À titre d'exemple, le rayonnement solaire, le vent ou même les rejets thermiques de l'industrie sont tous des énergies qui doivent composer avec l'intermittence et les cycles de la production et/ou avec des installations disséminées et souvent situées loin des grands centres de consommation. Ce sont des sources d'énergie non conventionnelles. En utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique dans le cadre d'une telle production, les problèmes de transport ou de fluctuation de la production d'énergie pourraient être résolus.

L'idée à la base du développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique est de rendre plus compétitives et plus souples les sources d'énergie non conventionnelles. Permettre par exemple d'éviter le gaspillage des rejets thermique d'une industrie ou de stocker et de faciliter le transport de la production énergétique d'un parc éolien en haute mer. Ultimement, cet hydrogène pourra être utilisé à grande ou à petite échelle, par le consommateur moyen ou l'industriel pour satisfaire à ses besoins en énergie : du chauffage à l'éclairage de bâtiments au carburant pour les véhicules.



# Chapitre 4

## Stockage

Si l'hydrogène doit être utilisé comme vecteur énergétique, le développement de méthodes de stockage est fondamental. L'hydrogène, comparé à l'essence par exemple, possède une très haute densité gravimétrique d'énergie et c'est son principal avantage. Pour la densité volumique cependant c'est tout le contraire. Tel quel, à température et pression ambiantes, un kilogramme d'hydrogène occupe  $11 \text{ m}^3$ . Réussir à réduire le volume des systèmes de stockage est donc le principal défi de la recherche en stockage de l'hydrogène.

Essentiellement, quatre méthodes de stockage réversible de l'hydrogène peuvent être distinguées. Les prochaines sections seront consacrées à un survol de ces méthodes, avec leurs avantages et inconvénients. Il est important de noter que le stockage de l'hydrogène est un domaine excessivement vaste et que de nombreuses méthodes ont été développées. Le but ici est de donner une perspective d'ensemble.

## 4.1 Stockage sous pression

Pressuriser les gaz dans des réservoirs est une technologie de stockage bien connue et très répandue. Les réservoirs d'hydrogène pressurisé pour usage courant sont en acier inoxydable austénitique et leur pression d'opération est de 20 MPa. Très lourds, ces réservoirs mènent à un poids du système élevé et réduisent considérablement la densité gravimétrique d'énergie du réservoir, un aspect critique pour les applications mobiles.

La recherche en ce domaine a mené à la conception de cylindres en fibre composite légère aux pressions d'opération allant jusqu'à 80 MPa, permettant une densité volumétrique de 35 kg de  $H_2$  par  $m^3$ . Un tel réservoir d'hydrogène de 1  $m^3$  est l'équivalent énergétique d'une centaine de litres d'essence. Cependant, l'hydrogène ne représente que 2 à 3% de la masse d'un tel réservoir. En ce moment, l'industrie vise des réservoirs de 110 kg pressurisés à 70 MPa où l'hydrogène représente 6 % du poids.

Les relativement faibles densités gravimétriques ou volumiques et les risques que comporte l'utilisation de réservoirs pressurisés pour le stockage de l'hydrogène désavantagent l'utilisation d'une telle technologie. Néanmoins simple et bien établie, cette méthode de stockage est présentement employée dans la plupart des projets de voitures à pile à combustible. [5, 6]

## 4.2 Liquide

La liquéfaction de l'hydrogène est une technologie bien connue. L'hydrogène liquide est stocké à 21.2 K dans des réservoirs cryogéniques. Typiquement, ces réservoirs ne supportent que de faibles pressions et doivent permettre au liquide qui passe en phase gazeuse de s'échapper. Pour l'hydrogène dont le point critique n'est qu'à 33 K, la difficulté de le garder liquide est grande. Cela engendre beaucoup de perte et c'est un inconvénient majeur de cette méthode de stockage.

Stocker l'hydrogène sous forme liquide nécessite de considérer le coût énergétique de sa liquéfaction. En fait, environ 40 % du contenu énergétique de l'hydrogène est nécessaire à sa liquéfaction, ce qui en fait une méthode de stockage inefficace au sens énergétique. D'autre part, les réservoirs cryogéniques présentent toujours des fuites de chaleur. Par jour, pour un réservoir à double paroi sous vide de 50 m<sup>3</sup>, 0.4 % du contenu en hydrogène est perdu. Pour un réservoir identique de 100 m<sup>3</sup> ce taux est réduit de moitié. [5]

L'hydrogène liquide possède une densité de 70.8 kg/m<sup>3</sup>. Le ratio surface sur volume d'un réservoir étant inversement proportionnel à sa taille, la densité gravimétrique et volumétrique de stockage d'hydrogène d'un système cryogénique, pris dans son ensemble, dépend directement de sa taille. Ainsi, plus le système peut contenir d'hydrogène liquide, moins le matériel constituant le réservoir a d'importance sur la densité volumique et la densité massique qui s'approchent ainsi des valeurs de l'hydrogène liquide.

Au final, cette technique de stockage n'est pas particulièrement adaptée aux applications à petite échelle. L'hydrogène liquide trouve son meilleur créneau d'utilisation dans le cadre d'installations assez grandes pour en faire un stockage efficace, qui limite les pertes par évaporation, avec une production qui se fait à grande échelle sur des processus de liquéfaction aux rendements optimaux. [5, 6]

### 4.3 Physisorption

La physisorption de l'hydrogène exploite les faibles forces de van der Waals présentes aux surfaces des matériaux pour lier l'hydrogène, sous sa forme moléculaire, à la structure. Cette interaction n'est pas spécifique à l'adsorbant, ni à l'adsorbé. Ainsi, le défi réside dans le développement de matériaux aux surfaces spécifiques de plus en plus grandes. En pratique, aucune énergie d'activation n'est nécessaire à la capture de la molécule d'hydrogène et ainsi le processus ne nécessite aucune activation et présente des cinétiques réactionnelles rapides. Étant donnée la faiblesse des interactions en jeu, ce type d'absorption prend place à basse température, généralement autour de 77 K, la température de l'azote liquide. La pression d'opération, elle, varie généralement entre 1 et 15 MPa, plus la pression est élevée plus la quantité de gaz adsorbé est grande, jusqu'à saturation.

En termes de densité gravimétrique et volumétrique, les performances de cette méthode de stockage se situent dans la même catégorie que celle de l'hydrogène liquide ou comprimé. La réversibilité et la rapidité de la cinétique d'adsorption/désorption sont tout à l'avantage de ce système. Le stockage par adsorption se faisant à basse pression et à des températures plus accessibles, il fournit une alternative plus sécuritaire et moins coûteuse énergiquement à la liquéfaction ou la pressurisation de l'hydrogène. [5, 6, 7]

## 4.4 Chimisorption

L'absorption chimique d'hydrogène utilise les interactions électroniques entre l'atome d'hydrogène et l'absorbant pour créer une liaison chimique et former un nouveau composé. L'hydrogène est alors stocké sous sa forme atomique et établit un lien chimique avec l'absorbant en formant une nouvelle structure nommée hydrure. À la différence de la physisorption, l'interaction est spécifique aux matériaux absorbants et nécessite une énergie d'activation. Ainsi, toutes les propriétés, cinétiques d'absorption/désorption ou densité gravimétrique, sont variables d'un composé à un autre. Parmi toutes les méthodes de stockage d'hydrogène, celle-ci possède probablement le plus vaste inventaire de matériaux et de familles de matériaux, couvrant un large spectre de propriétés.

La formation d'un hydrure passe par une réaction chimique possédant une énergie d'activation. Typiquement, absorption ou désorption sont des réactions respectivement exothermiques et endothermiques et nécessitent une évacuation ou un apport en chaleur, spécifique à l'hydrure. Pour une interaction gaz solide, un couple précis de température et de pression spécifique à l'hydrure est nécessaire au déroulement de la réaction. Ces conditions d'opération jouent un rôle important dans la cinétique et influent sur la capacité d'absorption. La recherche vise donc à optimiser ces propriétés pour rendre les hydrures accessibles à des applications pratiques.

La sécurité de ces systèmes de stockage dépend particulièrement des propriétés du composé utilisé. Certaines familles de composés sont pyrophoriques ou toxiques, d'autres ont des pressions et températures d'opérations très élevées. Cependant, il faut souligner que la désorption de l'hydrogène est une réaction endothermique et que sans un apport en chaleur, la réaction cesse rapidement. Ainsi, en cas de fuite, le relâchement de l'hydrogène est autorégulé par la chaleur immédiatement disponible dans le système. En tenant compte de la quantité d'hydrures utilisés et des différentes propriétés associées, les risques d'utilisation peuvent grandement varier.

En général, les hydrures présentent de très bonnes capacités volumétriques de stockage, entre 80 et 160 kg/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>, ce qui est plus grand que pour l'hydrogène liquide. Cependant, des capacités gravimétriques trop basses, la réversibilité, les énergies d'activation élevées, les cinétiques trop lentes ou les températures et pressions d'opération trop élevées, sont autant de problèmes auxquels font face ces composés. [5, 6, 7]

## Deuxième partie

### Projet de recherche

# Chapitre 5

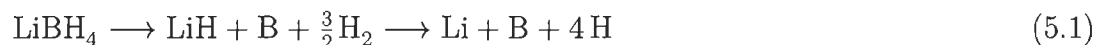
## Les hydrures complexes

Les hydrures complexes sont des matériaux qui, depuis quelques années, sont considérés par la communauté scientifique pour leur potentiel de stockage d'hydrogène. Les représentants les mieux connus et aussi ceux qui présentent le meilleur potentiel de stockage d'hydrogène sont les tétrahydroborates et aluminates, liés avec des éléments légers des deux premiers groupes du tableau périodique ( $\text{MAlH}_4$  et  $\text{MBH}_4$ ; M : Li, Na, K, Mg, Ca...). C'est la combinaison d'un hydruire stable tel que le LiH et un hydruire de bore ou d'aluminium relativement instable qui forme l'hydruire complexe. Au final, un ou plusieurs complexes hydrogénés  $(\text{BH}_4)^-$  ou  $(\text{AlH}_4)^-$ , se lient ioniquement au métal alcalin associé. C'est d'ailleurs la force de cette liaison ionique qui situe en grande partie la stabilité thermodynamique finale du composé. [8, 9]



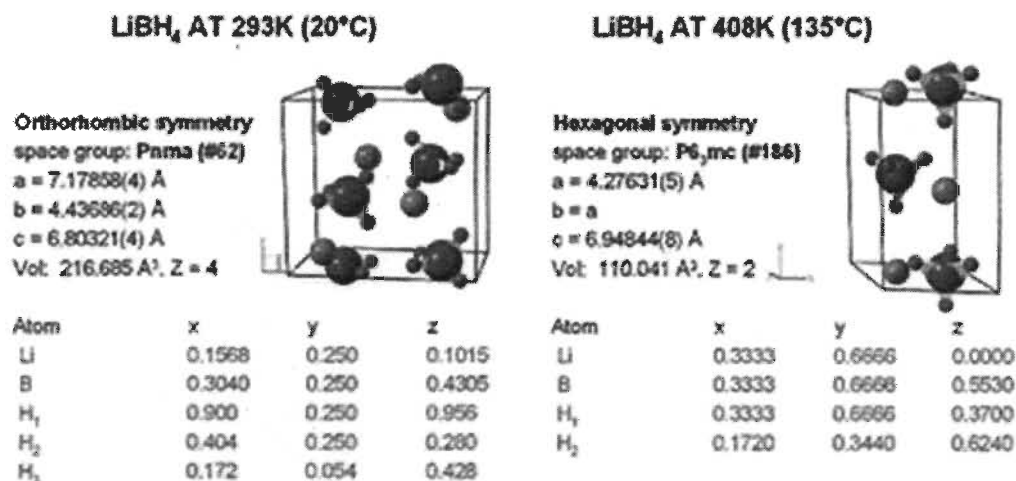
## 5.1 Le $\text{LiBH}_4$

L'intérêt principal des hydrures complexes est leur haute densité gravimétrique de stockage d'hydrogène. Le contenu en hydrogène du  $\text{LiBH}_4$  est évalué à 18.4 % de son poids moléculaire. La réaction 5.1 montre les deux étapes de désorption. Du bore et du  $\text{LiH}$  sont d'abord formés, suivis par le relâchement de l'hydrogène lié au lithium, donnant au final du  $\text{Li}$ , du  $\text{B}$  et de l'hydrogène. Cela dit, le  $\text{LiH}$  formé pendant la première partie de la désorption est un composé très stable. Cet hydruire est difficilement décomposable [10] et en pratique, la décomposition du  $\text{LiBH}_4$  s'arrête après la formation de  $\text{LiH}$ , laissant un hydrogène lié dans les produits finaux. La capacité hydrogène accessible du  $\text{LiBH}_4$  est alors réduite à 13.8 %-poids.



### 5.1.1 Structure

À basse température, la structure du  $\text{LiBH}_4$  solide est orthorhombique. À 391 K une transition endothermique vers une structure hexagonale, en phase solide, se produit. Cette transformation nécessite 4.18 kJ/mol. (Figure 5.1) La structure hexagonale haute température passe en phase liquide à 560 K avec une chaleur latente de transition de 7.56 kJ/mol. Avec une petite hystérèse dans les températures, ces transitions sont toutes réversibles. [11, 12]

FIGURE 5.1 – La structure orthorhombique et hexagonale du LiBH<sub>4</sub>. [13, 11]

### 5.1.2 Stabilité thermodynamique

Pour le stockage de l'hydrogène, la stabilité du LiBH<sub>4</sub> est définie à partir de la chaleur de formation du composé ( $\Delta H$ ) selon la réaction :



où  $\Delta H_f^0 = -66.6 \text{ kJ/mol}$  [14] et est la différence d'enthalpie entre l'hydruire et ses éléments intermédiaires. La mesure de la stabilité de l'hydruire est inversement proportionnelle à son énergie de formation. Lorsque l'enthalpie de formation augmente, la stabilité de l'hydruire diminue.

La chaleur de formation, donc la stabilité thermodynamique, des hydroborates liés à des métaux légers de la première et deuxième colonne du tableau périodique est particulièrement dépendante du caractère ionique de la liaison entre le cation et le complexe  $(\text{BH}_4)^-$ . Plus le transfert de charge est élevé plus la chaleur de formation est grande et moins le composé est stable [8, 15, 16].

La figure 5.2 présente la relation entre l'électronégativité de Pauling du cation et la température de décomposition, définie telle que :  $T_{dec} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ , ou la température pour laquelle l'équilibre se trouve à 1 bar [16]. On observe que le remplacement du Li par le sodium ou le potassium réduit l'écart des électronégativités entre anion et cation. La liaison perd ainsi de son caractère ionique. La structure gagnant en stabilité la température de dissociation augmente.

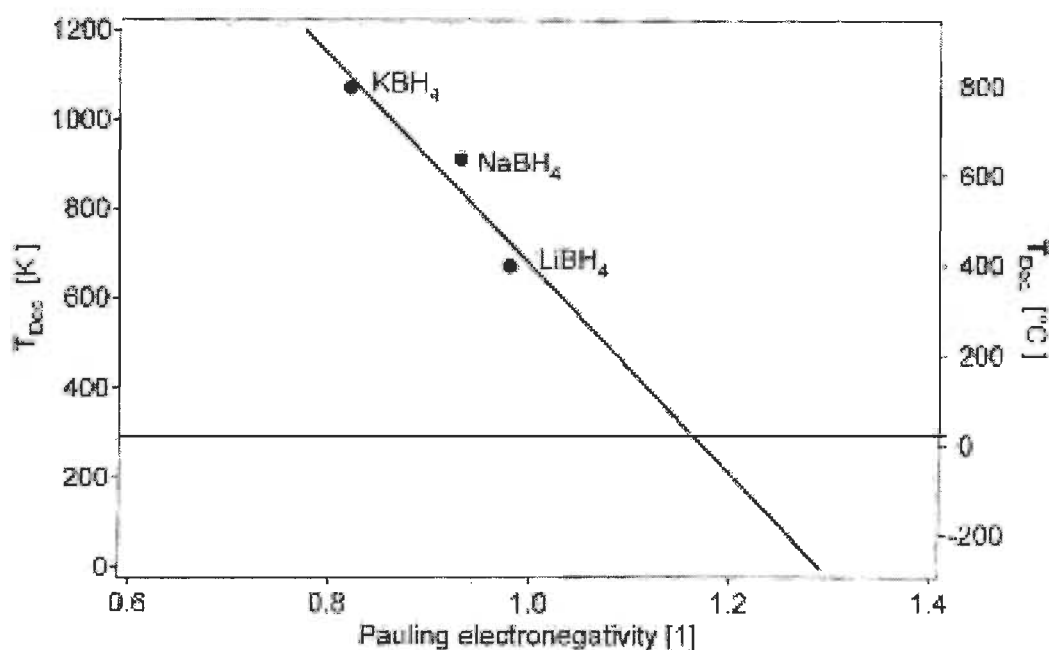


FIGURE 5.2 – Température de décomposition des composés  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{LiBH}_4$ , pour une pression d'équilibre de 1 bar, en fonction de l'électronégativité de Pauling de leurs cations respectifs. [16]

### 5.1.3 Cinétique et mécanisme d'absorption et de désorption

La décomposition thermique du  $\text{LiBH}_4$  mène à la libération de 3 atomes d'hydrogène et à la formation de  $\text{LiH}$  et de bore, selon la réaction (5.3) :



La figure 5.3 montre le spectre thermique de décomposition du  $\text{LiBH}_4$  pour un taux de chauffage de 2 K/min [11]. Trois pics de désorption peuvent être distingués, indiquant la présence d'étapes intermédiaire dans la réaction. Entre 373 K et 473 K une petite désorption de 0.3 %-poids est observée. Vers 543 K le  $\text{LiBH}_4$  fond sans relâcher d'hydrogène. Peu après, vers 593 K, 1 %-poids  $\text{H}_2$  est libéré. Un second maximum, le plus important, est observé à 773 K, où 7.7 %-poids d'hydrogène est libéré. Au final, la quantité totale d'hydrogène libéré est de 9 %-poids, exactement la moitié du contenu en hydrogène du  $\text{LiBH}_4$ , soit 18.4 %-poids en considérant la désorption jusqu'aux éléments de base. La quantité d'hydrogène accessible que contient le  $\text{LiBH}_4$ , sans compter la désorption du  $\text{LiH}$ , est de 13.8%-poids. Les résultats de l'expérience rapportée à la figure 5.3 démontrent que la désorption est incomplète. Une barrière cinétique en est possiblement la cause.

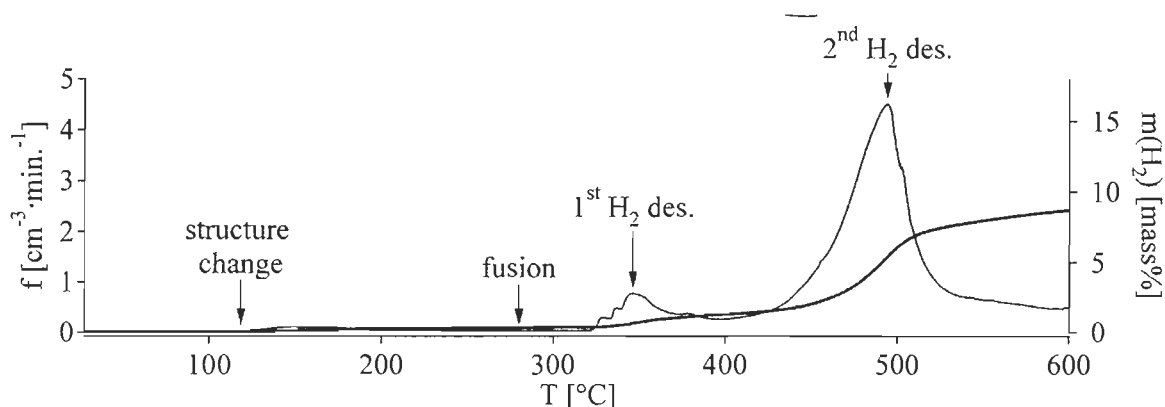


FIGURE 5.3 – Décomposition thermique du  $\text{LiBH}_4$ . Débit et capacité massique d' $\text{H}_2$  en fonction de la température. [11]

Les composés formés durant la désorption du  $\text{LiBH}_4$  ne sont pas encore très clairement identifiés. Des investigations par rayon X et RMN ont pu fournir certaines évidences de la formation de  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , un état stable parmi les variétés de structures d'hydrure de bore. [9, 8]

La désorption du  $\text{LiBH}_4$  est, en théorie, réversible. Le LiH et le bore réabsorbent de l'hydrogène à 963 K et 20 MPa  $\text{H}_2$  pour former du  $\text{LiBH}_4$  [15]. Cependant, la réaction est souvent incomplète et dure plus de 12h. Le mécanisme par lequel le LiH et le bore captent l'hydrogène et forment du  $\text{LiBH}_4$  est sous investigation. Deux possibilités sont envisagées :

- Le LiH et le bore réagissent ensemble pour former un composé intermédiaire instable contenant beaucoup d'hydrogène ( $(\text{Li}_2)^{2+}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ ), qui résulte en la formation de  $\text{LiBH}_4$ . [8, 9]
- Le bore et l'hydrogène réagissent pour former du dihydroborane  $((\text{BH}_3)_2)$ , qui est connu pour réagir spontanément avec les hydrures alcalins pour donner des tétrahydroborates alcalins. [17]

Cependant, la formation de Dihydroborane est une réaction endothermique ( $\Delta H^0 = 35.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = -79.2 \text{ J/molK}$ ) [16, 17]. Elle nécessite de hautes températures et pressions pour procéder. Ensuite le dihydroborane réagit avec le LiH en transférant un  $\text{H}^-$  au  $\text{BH}_3$  pour former du  $\text{LiBH}_4$  dans une réaction exothermique.

En dehors d'une thermodynamique défavorable à la formation de dihydroborane, la faible réactivité du bore est en général une barrière à la cinétique réactionnelle. Il n'est pas très clair encore si le bore est peu réactif due à une modification particulière, oxydation par exemple, ou à une propriété intrinsèque du matériel. [16, 15]

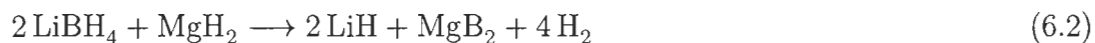
## Chapitre 6

### Le système $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$

Les températures et pressions d'opération étant trop élevées et la réversibilité trop lente, le  $\text{LiBH}_4$  ne peut être utilisé pour le stockage de l'hydrogène. Les paramètres thermodynamiques doivent être ajustés. Une approche possible est de donner au système des réactants appropriés, lui permettant d'emprunter une voie réactionnelle thermodynamiquement plus favorable. Sans additifs, le  $\text{LiBH}_4$  se décompose selon :



Il a été démontré [18] que l'ajout de  $\text{MgH}_2$  au  $\text{LiBH}_4$  permet une désorption par la formation de  $\text{MgB}_2$ , selon la réaction :



La température d'équilibre, telle que calculée pour une pression de 1bar, est d'environ 675 K pour la réaction 6.1 et 443 K pour la réaction 6.2. [18] Ainsi, pour des températures de désorption identiques, l'équilibre de la réaction 6.1, comparé à 6.2, est situé beaucoup plus bas en pression. Donc, pour des conditions de pression et de température données, la force motrice thermodynamique est plus grande pour 6.1 que pour 6.2. De ce fait, la désorption-absorption d'hydrogène via l'échange d'un ion magnésium (6.2), est moins favorisée d'un point de vue strictement thermodynamique.

Néanmoins, des résultats expérimentaux [19, 18] montrent que la réaction 6.2 est complètement réversible, alors que la désorption du  $\text{LiBH}_4$  ne l'est pratiquement pas. Permettre la formation de  $\text{MgB}_2$  en ajoutant de l'hydruure de magnésium comme réactif avec le  $\text{LiBH}_4$  permet d'éviter les barrières cinétiques, rencontrées lors de la formation du  $\text{LiBH}_4$ . On passe ainsi d'un système non réversible inutilisable à un système complètement réversible d'une capacité de stockage de 11.5 %-poids hydrogène.

## 6.1 Synthèse

La synthèse de ce système peut se faire à partir du  $\text{LiBH}_4$  et  $\text{MgH}_2$  ou à l'inverse à partir du  $\text{LiH}$  et  $\text{MgB}_2$ . Dans les deux cas, le but est de mélanger les deux composés le plus finement possible. En général, ce système est synthétisé utilisant le broyage mécanique à haute énergie. Habituellement, le  $\text{MgH}_2$  est tout premièrement broyé jusqu'à l'obtention d'une structure nanocristalline. Le  $\text{LiBH}_4$  est ensuite ajouté et broyé avec le  $\text{MgH}_2$  pour un temps variant de 1 à 5 heures dépendant de l'énergie du broyage. Le processus est similaire avec du  $\text{LiH}$  et  $\text{MgB}_2$  comme produits de départ.

## 6.2 Cinétique et mécanisme de catalyse d'absorption et de désorption

Le mécanisme exact de la réaction 6.2 n'est pas encore bien établi. Cela dit, que le  $\text{LiH}$  réagisse avec le bore seul ou avec du  $\text{MgB}_2$ , une réaction d'état solide nécessitant la migration des espèces a lieu, pour finalement donner du  $\text{LiBH}_4$ . Dans ce cas, la microdispersion des deux phases et la rapidité avec laquelle les espèces sont transportées sont cruciales. En ce sens, le magnésium agit peut-être comme un meilleur véhicule au bore. [16]

Pour conserver la réversibilité, il est essentiel que le système  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  soit désorbé sous pression d'hydrogène. Cela est nécessaire à la formation du  $\text{MgB}_2$ , indispensable à la réabsorption d'hydrogène [20, 21, 22, 23]. En effet, si la pression est trop basse le  $\text{LiBH}_4$  se désorbe indépendamment du  $\text{MgH}_2$ . Un mélange de  $\text{LiH}$ , de bore et de  $\text{Mg}$  est ainsi produit. Dans ce cas, le magnésium devient un réactif indépendant n'intervenant pas au sein de la réabsorption du  $\text{LiH}$  et du  $\text{B}$ .

La figure 6.1 présente des courbes cinétiques de désorption obtenues par l'équipe de T. Klassen [19]. Pour assurer la formation du  $\text{MgB}_2$ , l'échantillon est d'abord pressurisé à 5 bar d'hydrogène à la température de la pièce. La mesure cinétique débute ensuite en augmentant graduellement la température jusqu'à 673K où elle se stabilise pour toute la durée de l'expérience. La désorption peut prendre jusqu'à 20h. Le premier segment, qui représente environ 3 %-poids  $\text{H}_2$ , est associé à la désorption, pratiquement instantanée, du  $\text{MgH}_2$ . Ensuite, le système présente un temps d'incubation. Celui-ci peut durer plusieurs heures où presque aucune désorption n'est observée. Ce temps d'incubation est variable selon les conditions de désorption et les additifs utilisés. Il est généralement attribué à un temps de nucléation et est suivi par la dé-



sorption finale du composé. De nombreux additifs permettant d'accélérer la réaction ont été testés, le  $\text{SiO}_2$ , le  $\text{VCl}_3$  ou le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [24] par exemple. Jusqu'à présent, le titanium-isopropoxyde est le catalyseur permettant les meilleures performances cinétiques, réduisant le temps de désorption à environ 1h à 673K. [19]

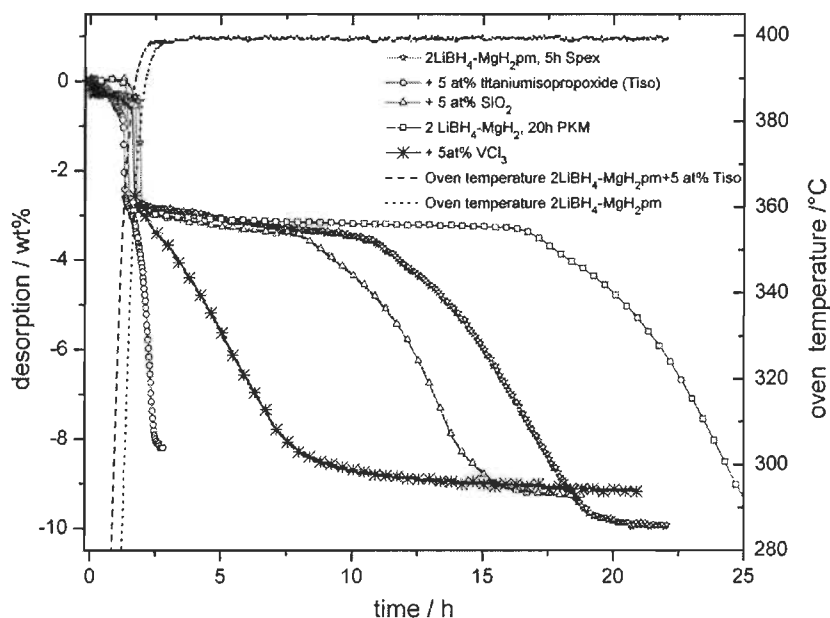


FIGURE 6.1 – Décomposition thermique du  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ . Capacité massique d' $\text{H}_2$  en fonction du temps [19].

Démontrant la réversibilité du système, la figure 6.2 présente une courbe cinétique d'absorption du composé  $2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 3\text{ mol\% TiCl}_3$ , à 100 bar. [21] Comme pour la désorption, une rampe en température de 2 K/min (courbe a) est imposée. Entre 2h et 4h, la température est stabilisée à 300°C. Elle est ensuite augmentée à 350°C pour le reste de l'expérience. Les courbes B, C, et D sont respectivement les premières, deuxièmes et troisièmes absorptions. À  $t = 2\text{h}$ , autour de 230-250°C, l'absorption débute. Pour le premier cycle, l'hydrogénation est relativement lente, 2.5 %-poids  $\text{H}_2$  est absorbé après 2h à 300°C. En augmentant la température à 350°C, l'absorption s'accélère et environ 9 %-poids  $\text{H}_2$  est atteint. La seconde et troisième absorption est plus rapide. La capacité atteint environ 9 %-poids en 2h à 300°C. Ainsi, 75 % de la capacité d'absorption totale est atteinte en 2h environ. Notons toutefois que la capacité absorbée telle que mesurée n'atteint pas la capacité accessible, soit 11.5 %-poids. Il

est intéressant aussi d'observer que la courbe d'absorption d'hydrogène est continue. Elle ne démontre aucune des caractéristiques observées à la désorption (incubation, enchainement de réactions). Cela suggère que les chemins réactionnels empruntés à la désorption et l'absorption diffèrent.

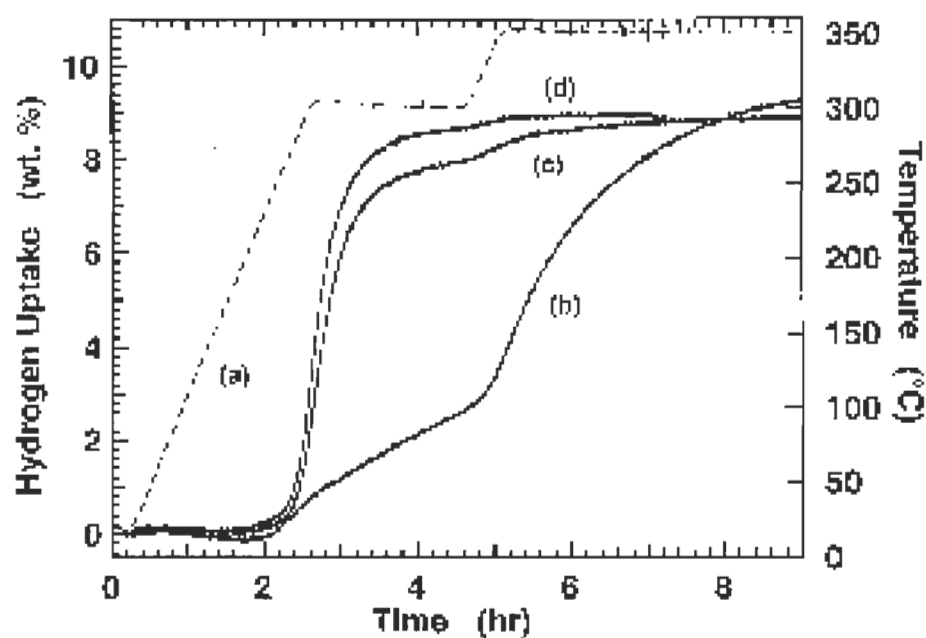


FIGURE 6.2 – Absorption du  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + 3 \text{ mol\% TiCl}_3$  à 100 bar [21]. (a) Température du four (b) première absorption (c) seconde absorption (d) troisième absorption. [21]

# Chapitre 7

## Présentation du projet et principaux résultats

L'étude détaillée de la littérature permet de constater que le système couplé  $2 \text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  propose de nombreux défis à la fois sur le plan théorique et pratique. Les premiers travaux sur ce système démontrent clairement que l'ajout d'un catalyseur est crucial pour l'obtention d'une cinétique rapide [18, 19, 24]. Mon projet de maîtrise porte donc sur la catalyse de la désorption. Je me suis particulièrement intéressé au processus d'incubation observé pendant la désorption. En effet, ce temps d'incubation occupe une large proportion du temps de désorption et réduit considérablement le temps de désorption d'hydrogène du système. Les résultats de mes expériences ont fait l'objet d'un article, présentée en dernière section de ce document. Ceci étant dit, je me contenterai ici de donner une perspective globale du projet : les objectifs, le travail effectué et les résultats.

## 7.1 Objectifs

Malgré le peu d'évidences expérimentales pour le système qui nous concerne, le temps d'incubation est généralement associé à un processus de nucléation. Dans ce cas, fournir au système des points de nucléation pourrait réduire le temps d'incubation. Dans le cadre de mon projet de maîtrise, j'ai étudié l'ajout du fer, à 10% massique. Le fer étant immiscible à la fois dans le Li et le Mg il a été sélectionné pour agir comme point de nucléation et également comme catalyseur.

Mes travaux sur le système  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  et l'ajout de fer, m'ont permis d'observer une forte dépendance du profil cinétique de la désorption en fonction des paramètres expérimentaux, pression et température, pour laquelle la désorption d'hydrogène est mesurée. Les auteurs de [25] attribuent ce phénomène à la forte dépendance du chemin réactionnel en fonction des conditions de désorption. Essentiellement, plusieurs chemins réactionnels seraient disponibles lors de la désorption. Cependant tous ne mènent pas à la formation du  $\text{MgB}_2$ . En dessous d'un seuil de pression  $\text{H}_2$ , qui dépend de la température, la désorption mène à la décomposition totale et obtention des éléments Li et B, réaction que l'on sait irréversible. À 673K, si la pression reste au dessus d'environ 300kPa, plusieurs réactions sont possibles. Toutes mènent à la formation de LiH et de  $\text{MgB}_2$  et possèderaient des conditions d'équilibres rapprochés. [21, 8, 26, 14] La température et la pression fixent les conditions d'équilibre et décident du ou des chemins réactionnels empruntés. Une telle dépendance suggère une instabilité thermodynamique du système lors du passage vers la phase désorbée. Une faible variation de pression ou de température modifie considérablement le déroulement de la réaction. En supposant que la période d'incubation est associée à un état métastable du système, je me suis penché sur l'effet d'une brusque variation d'un des paramètres thermodynamiques, la pression, sur le profil de désorption.

## 7.2 Outils de caractérisation

Les outils de caractérisation que j'ai utilisés sont : la diffraction de rayon X par les poudres et le dosage volumétrique d'absorption d'hydrogène. Malheureusement, les méthodes de microscopie électronique ou de calorimétrie disponibles au laboratoire n'ont pu être employées. La désorption du  $\text{LiBH}_4$  se produisant en phase liquide, les résultats obtenus par calorimétrie différentielle n'étaient pas concluants. Le  $\text{LiBH}_4$  étant pyrophorique il doit être manipulé en permanence sous atmosphère inerte. Nos installations de microscopie n'étaient pas adaptées à ce genre de mesure.

Les patrons de diffraction rayon X ont tous été obtenus avec un appareil Bruker D8 Focus ( $\text{Cu K}\alpha$ ) à géométrie Bragg-Brentano. Il faut noter que les composés étant pyrophoriques, un porte-échantillon scellé sous argon a dû être utilisé. Il produit une ligne de base particulièrement élevée à faibles angles, ressemblant à un amorphe, que l'on retrouve sur tous les patrons.

Les mesures cinétiques de désorption ont été effectuées avec un appareil à dosage d'hydrogène, basé sur une méthode volumétrique. Cette méthode utilise la mesure de la pression d'hydrogène à l'intérieur d'un volume connu, dans lequel est contenu l'échantillon, pour calculer le nombre de moles d'hydrogène absorbé ou désorbé. Le fonctionnement détaillé de l'instrument est présenté dans : [27].

## 7.3 Synthèse

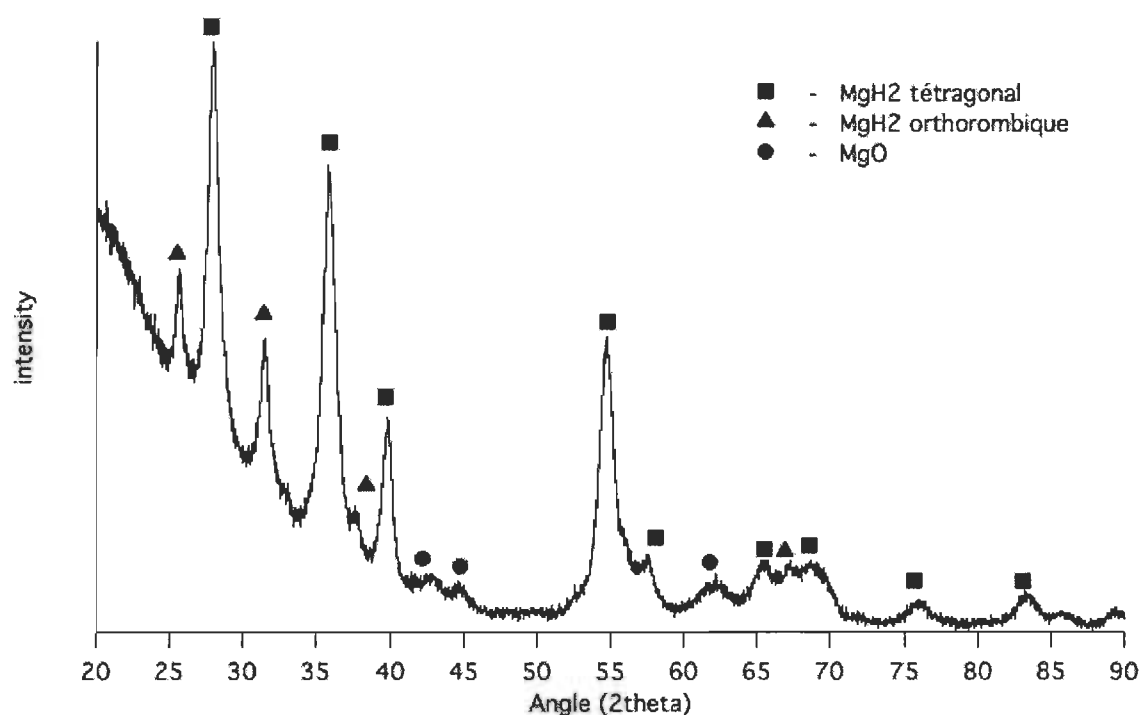
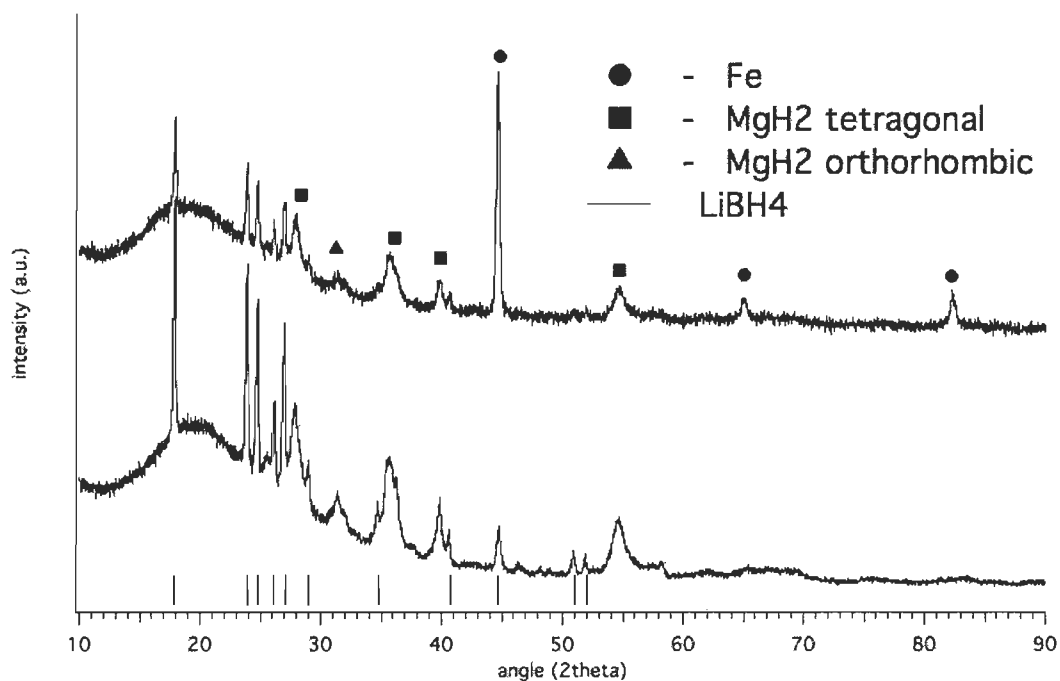
Le composé  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  a été synthétisé par broyage mécanique haute énergie avec un appareil de type SPEX 8000. Des billes d'acier et un creuset en acier durci de 50 cc de volume interne ont été utilisés. Pour la préparation, 1g de  $\text{MgH}_2$  est d'abord broyé pendant 5h à un rapport poids de poudre sur poids de billes de 1/10. Le  $\text{LiBH}_4$  et le fer sont ensuite ajoutés avec la quantité requise de billes pour conserver le rapport 1/10. Le tout est finalement broyé pendant 1h.

## 7.4 Résultats

### 7.4.1 Structure cristalline

La figure 7.1 présente le patron de diffraction du  $\text{MgH}_2$  après broyage. L'analyse Scherrer de la taille des cristallites ( $\sim 15$  nm) permet de confirmer que le  $\text{MgH}_2$  broyé pendant 5h est bel et bien nanocristallin. La présence d'oxyde de magnésium à l'état de trace peut être observée. Cette trace d'oxyde est attribuée à la condensation, pendant le broyage, de la phase d'oxyde de magnésium déjà présente dans le produit de départ. Finalement, en dehors de la ligne de base causée par le porte-échantillon, on remarque aussi la présence de la phase  $\gamma\text{-MgH}_2$ .

La figure 7.2 présente les patrons de diffraction du  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  broyé 1h, avec et sans fer. L'identification de chacune des phases révèle qu'aucune réaction ne s'est produite entre le  $\text{MgH}_2$ , le  $\text{LiBH}_4$  et le fer. Nous obtenons un mélange des composés.

FIGURE 7.1 – Patron de diffraction rayon X  $\text{MgH}_2$  nanocristallin.FIGURE 7.2 – Patron de diffraction de rayon X  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + x\%$ -poids Fe ( $x = 0, 10$ ) après broyage. De haut en bas respectivement avec et sans fer.

Les patrons de diffraction présentée à la figure 7.3 ont été obtenus sur le système  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  désorbé. Un mélange de  $\text{LiH}$ , de  $\text{MgB}_2$ , et de fer s'il y a lieu, est observé. Aucune réaction du fer avec les autres espèces n'a pu être identifiée. Le  $\text{LiBH}_4$ , à l'état de traces, peut être observé dans le patron de diffraction du composé sans fer uniquement. Cela suggère, et sera appuyé par les mesures cinétiques de désorption, que l'addition de fer à 10 %-poids permet à la réaction de désorption d'être plus complète.

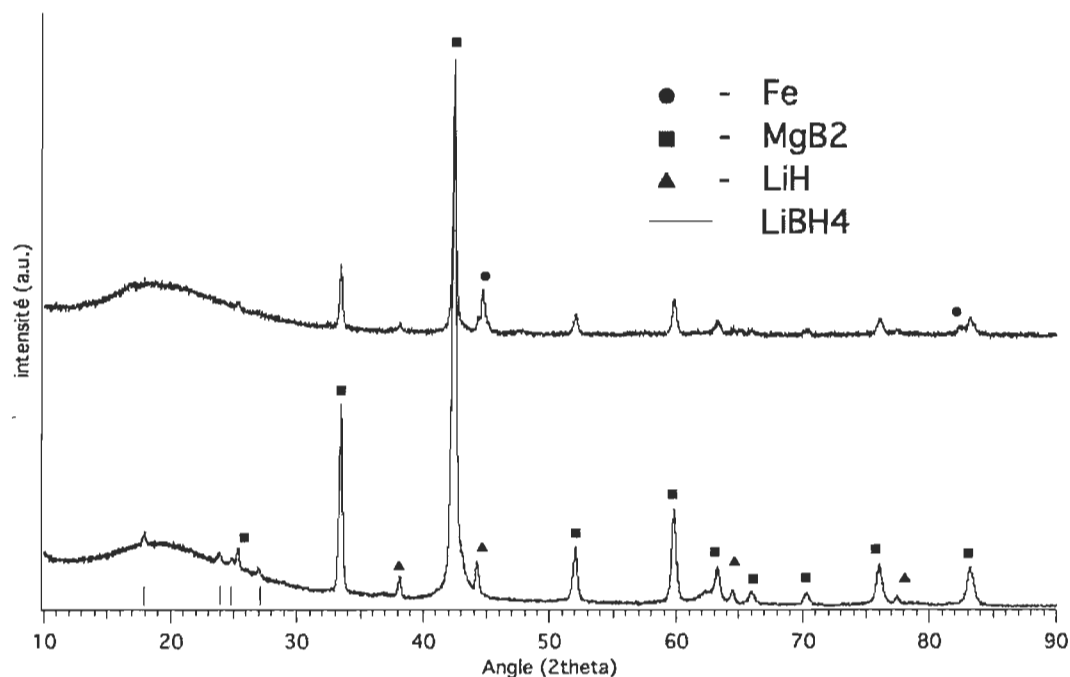


FIGURE 7.3 – Patron de diffraction de rayon X  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X$  %-poids Fe ( $x=0,10$ ) après désorption. Patron du haut avec fer, patron du bas sans fer.



### 7.4.2 Cinétique de désorption

Toutes les mesures ont été effectuées utilisant les plus grands volumes disponibles dans l'appareil. La désorption du système  $\text{LiBH}_4 / \text{MgH}_2$  étant sensible aux variations de pression sur environ 20 kPa [25], l'utilisation de gros volumes ( $\sim 1\text{L}$ ) limite la variation de pression intrinsèque à la mesure et engendrée par la désorption à environ 10 kPa. La température nécessitant elle aussi un contrôle serré, un algorithme PID offrant une meilleure précision que celui déjà présent dans l'appareil, a été utilisé pour effectuer le contrôle de la température. La mesure de la désorption débute à la pression choisie et à la température de la pièce. Après environ 1h, à un taux 5 K/min, la température finale ( $693 \pm 0.5$ ) K est atteinte. Toutes les expériences de désorption se sont déroulées de cette manière.

La figure 7.4 montre la désorption du composé  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  sous une pression d'hydrogène de 370 kPa et 1210 kPa. Les deux courbes montrent la décomposition rapide du  $\text{MgH}_2$  vers 673K. Après quoi, si la pression est élevée (1200 kPa) le système débute une très lente désorption qui se termine après 50h. La pente est linéaire et ne change pas jusqu'à l'achèvement de la réaction. Pour une basse pression de désorption (370 kPa), la décomposition du  $\text{MgH}_2$  est suivie par un temps d'incubation de 5 à 6h, qui se termine par la décomposition finale du composé en 1,5 heure. Pour les deux courbes, pression élevée et basse, la formation de  $\text{MgB}_2$  a été observée et la réabsorption réalisée, démontrant la réversibilité. La capacité désorbée est de 9.8 %-poids, pour chacune des courbes, comparée à une capacité théorique de 11.5 %-poids.

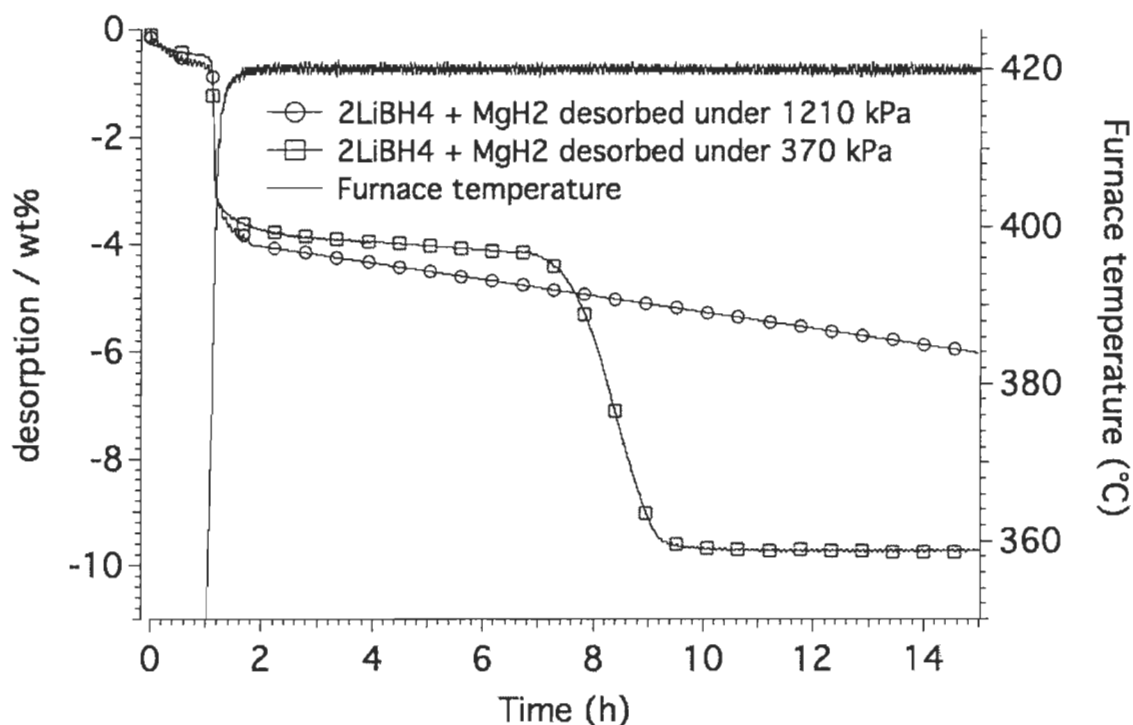


FIGURE 7.4 – Profil cinétique de désorption  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  pour différentes pressions de désorption.

La pression de désorption n'a pas d'influence sur la décomposition du  $\text{MgH}_2$ , mais détermine fortement le déroulement du reste de la réaction. Pour une pression élevée, la réaction est très lente tandis que pour une faible pression la désorption est assez rapide, mais est précédée d'un temps d'incubation relativement long. Il semble qu'après la désorption du  $\text{MgH}_2$  le système est dans un état métastable et nécessite une perturbation pour démarrer la désorption. Nous avons décidé de vérifier si une variation soudaine de pression perturberait assez le système pour initier la réaction. Ainsi, l'expérience suivante a été réalisée. Pour le début de l'expérience, la pression est de 1210 kPa. Après la décomposition du  $\text{MgH}_2$  et dans le but d'établir correctement la partie lente de la désorption, la pression a été gardée constante durant 40 minutes. La pression a ensuite été soudainement diminuée à 370 kPa et gardée à cette valeur pour le reste de la désorption.

La figure 7.5 présente les résultats de ce type de mesure. On y retrouve les courbes cinétiques de désorption du système  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ , pour lesquelles les échantillons, avec et sans fer, ont subi une brusque chute de pression, pendant la période d'incubation. Cela tel qu'exposé précédemment. Ainsi, la pression à laquelle l'échantillon est soumis est initialement de 1210 kPa. Tout près de 693 K une première désorption, associée au relâchement de l'hydrogène lié au magnésium, est observée. Alors que le système entre dans la période d'incubation, au temps  $t = 2\text{h}$ , la pression est brusquement réduite à 370 kPa, suivie par la désorption finale du composé. On constate que cette variation subite de pression sort immédiatement le système de sa période d'incubation, amorçant ainsi la désorption finale du composé.

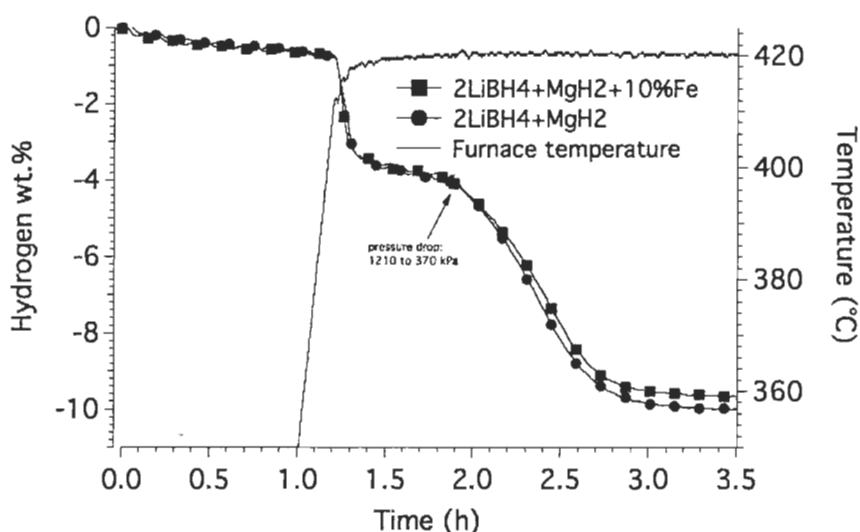


FIGURE 7.5 – Profil cinétique de désorption  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X$  %-poids Fe ( $X = 0, 10$ )

Le profil cinétique de la désorption n'est pas significativement influencé par la présence du fer. Cependant, la capacité telle que mesurée, comparée à la capacité théorique, nous indique que la présence du fer a permis de compléter la réaction à 91%, comparé à 87% pour le composé sans fer. Ceci corrobore les observations aux rayons X précédemment citées et nous pousse à croire que le fer est un agent facilitateur permettant une réaction de désorption plus complète.

Après une désorption telle que montrée en 7.5, où la pression est subitement réduite pendant l'incubation, la réversibilité du système a été vérifiée. La figure 7.6 montre les courbes d'absorption obtenues à 673 K et 3000 kPa, pour les composés avec et sans fer. Malgré une certaine perte en capacité absorbée, les courbes démontrent qu'au moins 75% de la capacité théorique est atteinte en 3h, établissant ainsi que le système est réversible. Ces courbes d'absorption sont en bon accord avec les résultats obtenus par [28]. Aussi, on remarque que l'ajout de fer diminue légèrement les performances cinétiques du système.

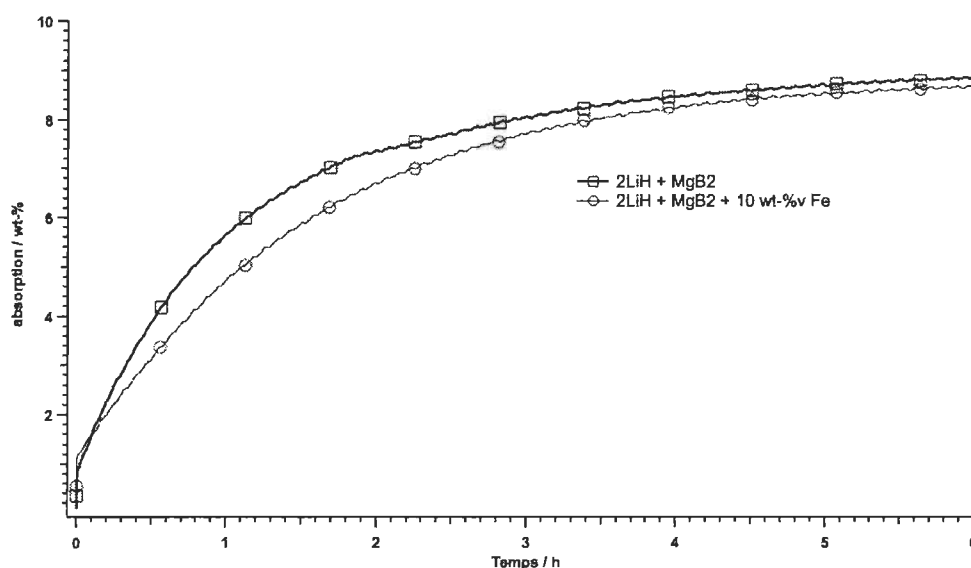


FIGURE 7.6 – Profil cinétique d'absorption  $2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + X$  %-poids Fe ( $X = 0, 10$ )

## Troisième partie

### L'article

# Résumé

Le système  $\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{MgH}_2$  présente des propriétés d'absorption d'hydrogène supérieures à celles des hydrures individuels. Étant donné que le profil cinétique de désorption de ce système présente une forte dépendance en température et en pression, nous avons investigué l'effet de la pression d'hydrogène sur la cinétique de désorption. Nous avons aussi étudié l'effet du fer sur la cinétique de désorption. Sous une pression de 1210 kPa à 693 K, la désorption est très lente. Avec une pression de 370 kPa, la désorption est nettement plus rapide, mais présente un long temps d'incubation. Nous avons observé qu'une variation soudaine de pression, de 1210 à 370 kPa, permettait de supprimer le temps d'incubation, faisant place à une désorption rapide du composé. Nous avons aussi trouvé que l'addition de fer n'a pas d'effet sur la cinétique réactionnelle, mais agirait comme agent facilitateur, rendant la réaction plus complète.



# Conclusion

Les borohydrures alcalins présentent en général de grandes capacités gravimétriques d'hydrogène, c'est ce qui constitue leur principal intérêt pour le stockage de l'hydrogène (11.5 %-poids  $H_2$  réversible pour le  $LiBH_4$ ). Les cinétiques encore trop lentes, les conditions d'opérations trop élevées, la résistance aux cyclages ainsi que la pyrophoricité de ces matériaux rendent leur utilisation problématique avec le grand public. Cependant, la mise au point de nouveaux matériaux et voies réactionnelles est présentement largement étudiée afin de résoudre ces problèmes. Entre autre, le piégeage du matériel dans des structures nanométriques est d'un intérêt tout particulier. À l'échelle du nanomètre, le comportement de ces composés change passablement, permettant ainsi des conditions d'opération techniquement plus accessibles et de contourner les problèmes de sécurité et de cyclage. L'étude détaillée de ce type d'hydrure est également d'un intérêt significatif pour le développement des connaissances fondamentales en physique de l'état solide.



Les expériences que j'ai menées sur le système  $\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{MgH}_2$  portaient sur le fer comme catalyseur de la désorption et sur l'effet de la variation de la pression, sur le profil cinétique de la désorption. Mes investigations ont démontré que le fer n'influence pas le profil cinétique de désorption. Cependant, il agirait comme agent facilitateur, améliorant le taux de complétion de la désorption. D'autre part, une chute abrupte de la pression au cours de la désorption a permis, en éliminant le temps d'incubation, d'améliorer grandement les cinétiques de désorption. Ces résultats suggèrent que le temps d'incubation est associé à un état métastable et que la nucléation est le principal facteur limitatif de la cinétique.

# Bibliographie

- [1] I. E. AGENCY, *Key World Energy Statistics*. Paris : SOREGRAP, 2010.
- [2] U. C. BUREAU, « Global population profile », rap. tech., U.S. Agency for International Development, U.S. Department of Commerce, 2004.
- [3] A. ZÜTTEL, L. SCHLAPBACH et A. BORGSCHULTE, « History of hydrogen », *in Hydrogen as a Future Energy Carrier* (A. b. A. ZÜTTEL, L. Schlapbach, éd.), p. 7–20, WILLEY-VCH, 2008.
- [4] E. LAUTEMANN, « The hype about hydrogen : Fact and fiction in the race to save the climate », *Library Journal*, vol. 129, no. 6, p. 119–119, 2004.
- [5] A. ZÜTTEL, A. BORGSCHULTE et L. SCHLAPBACH, « Hydrogen storage », *in Hydrogen as a future energy carrier* (L. S. A. ZÜTTEL, A. Borgschulte, éd.), p. 165–188, Wiley-vch, 2008.
- [6] N. T. STETSON et L. S. BLAIR, « Hydrogen storage technologies - a tutorial with perspectives from the us national program », *in Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy* (G. WICKS, J. SIMON, R. ZIDAN, E. LARACURZIO, T. ADAMS, J. ZAYAS, A. KARKAMKAR, R. SINDELAR et B. GARCIA DIAZ, eds), vol. 224 *in Ceramic Transactions*, p. 3–15, Westerville : Amer Ceramic Soc, 2011.
- [7] I. P. JAIN, P. JAIN et A. JAIN, « Novel hydrogen storage materials : A review of lightweight complex hydrides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, no. 2, p. 303–339, 2010.
- [8] N. OHBA, K. MIWA, M. AOKI, T. NORITAKE, S. TOWATA, Y. NAKAMORI, S. ORIMO et A. ZÜTTEL, « First-principles study on the stability of interme-

- diates compounds of  $\text{LiBH}_4$  », *Physical Review B*, vol. 74, no. 7, 2006.
- [9] S. I. ORIMO, Y. NAKAMORI, N. OHBA, K. MIWA, M. AOKI, S. TOWATA et A. ZÜTTEL, « Experimental studies on intermediate compound of  $\text{LiBH}_4$  », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 2, 2006.
- [10] E. VELECKIS, VANDEVEN. EH et M. BLANDER, « Lithium-lithium hydride system », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, no. 19, p. 1933–1940, 1974.
- [11] A. ZÜTTEL, S. RENTSCH, P. FISCHER, P. WENGER, P. SUDAN, P. MAURON et C. EMMENEGGER, « Hydrogen storage properties of  $\text{LiBH}_4$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356, p. 515–520, 2003.
- [12] K. MIWA, N. OHBA, S. TOWATA, Y. NAKAMORI et S. ORIMO, « First-principles study on lithium borohydride  $\text{LiBH}_4$  », *Physical Review B*, vol. 69, no. 24, 2004.
- [13] J. P. SOULIE, G. RENAUDIN, R. CERNY et K. YVON, « Lithium boro-hydride  $\text{LiBH}_4$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 346, no. 1-2, p. 200–205, 2002.
- [14] P. MAURON, F. BUCHTER, O. FRIEDRICH, A. REMHOF, M. BIELMANN, C. N. ZWICKY et A. ZÜTTEL, « Stability and reversibility of  $\text{LiBH}_4$  », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 3, p. 906–910, 2008.
- [15] S. ORIMO, Y. NAKAMORI, G. KITAHARA, K. MIWA, N. OHBA, S. TOWATA et A. ZÜTTEL, « Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of  $\text{LiBH}_4$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404, p. 427–430, 2005.
- [16] S.-i. ORIMO et A. ZÜTTEL, « tetrahydroborates as a non-transition metal hydrides », in *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (L. S. A. ZÜTTEL, A. Borgschulte, éd.), p. 203–211, WILEY-VCH, 2008.
- [17] A. M. SOLDATE, « Crystal structure of sodium borohydride », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, no. 5, p. 987–988, 1947.
- [18] G. BARKHORDARIAN, T. KLASSEN, M. DORNHEIM et R. BORMANN, « Unexpected kinetic effect of  $\text{MgB}_2$  in reactive hydride composites containing complex borohydrides », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 440, no. 1-2, p. L18–L21, 2007.

- [19] U. BOSENBERG, S. DOPPIU, L. MOSEGAARD, G. BARKHORDARIAN, N. EIGEN, A. BORGSCHULTE, T. R. JENSEN, Y. CERENIUS, O. GUTFLEISCH, T. KLASSEN, M. DORNHEIM et R. BORMANN, « Hydrogen sorption properties of mgh2-libh4 composites », *Acta Materialia*, vol. 55, no. 11, p. 3951–3958, 2007.
- [20] T. NAKAGAWA, T. ICHIKAWA, N. HANADA, Y. KOJIMA et H. FUJII, « Thermal analysis on the li-mg-b-h systems », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, p. 306–309, 2007.
- [21] J. J. VAJO, S. L. SKEITH et F. MERTENS, « Reversible storage of hydrogen in destabilized libh4 », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 9, p. 3719–3722, 2005.
- [22] J. H. SHIM, J. H. LIM, S. U. RATHER, Y. S. LEE, D. REED, Y. KIM, D. BOOK et Y. W. CHO, « Effect of hydrogen back pressure on dehydrogenation behavior of libh(4)-based reactive hydride composites », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 1, p. 59–63, 2010.
- [23] F. E. PIINKERTON, M. S. MEYER, G. P. MEISNER, M. P. BALOGH et J. J. VAJO, « Phase boundaries and reversibility of libh4/mgh2 hydrogen storage material », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 35, p. 12881–12885, 2007.
- [24] M. Q. FAN, L. X. SUN, Y. ZHANG, F. XU, J. ZHANG et H. L. CHU, « The catalytic effect of additive nb(2)o(5) on the reversible hydrogen storage performances of libh(4)-mgh(2) composite », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 1, p. 74–80, 2008.
- [25] U. BOSENBERG, D. B. RAVNSBAEK, H. HAGEMANN, V. D’ANNA, C. B. MINNELLA, C. PISTIDDA, W. van BEEK, T. R. JENSEN, R. BORMANN et M. DORNHEIM, « Pressure and temperature influence on the desorption pathway of the libh(4)-mgh(2) composite system », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 35, p. 15212–15217, 2010.
- [26] V. OZOLINS, E. H. MAJZOUB et C. WOLVERTON, « First-principles prediction of thermodynamically reversible hydrogen storage reactions in the li-mg-ca-b-h

- system », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 1, p. 230–237, 2009.
- [27] J. LANG, *L'effet des deformations plastique severes sur les proprietés d'hydruration du magnesium*. Memoire, UQTR, 2010.
- [28] Y. ZHANG, F. MORIN et J. HUOT, « The effects of ti-based additives on the kinetics and reactions in lih/mgb(2) hydrogen storage system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 9, p. 5425–5430, 2011.

Manuscript Number:

Title: Effect of backpressure and iron addition on desorption kinetics of  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  system

Article Type: Short Communication

Keywords: Complex Hydride;  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ ; Metal Hydride; Iron

Corresponding Author: Dr. Jacques Huot,

Corresponding Author's Institution:

First Author: François Morin

Order of Authors: François Morin; Jacques Huot

**Abstract:** The system  $\text{LiBH}_4 + 1/2\text{MgH}_2$  presents enhanced hydrogen sorption properties compared to the individual hydrides. As the desorption pathway of this system presents a strong dependency over pressure and temperature, we investigated the effect of hydrogen backpressure on the desorption kinetics. We also studied also the effect of iron on the sorption kinetic. At 693K desorption under a backpressure of 1210 kPa was extremely slow. When the backpressure was set to 370 kPa desorption was much faster but a long incubation time was needed. We found that by suddenly reducing the pressure from 1270 kPa to 370 kPa the incubation time was effectively removed and the reaction proceeds rapidly. We also found that addition of iron did not have any effect on the kinetics but made the reaction more complete.



Institut de Recherche sur l'Hydrogène  
Université du Québec à Trois-Rivières  
C.P. 500, Trois-Rivières (Québec) Canada G9A 5H7

September 26, 2011

E.A. Veziroglu  
Editor in Chief  
International Journal of Hydrogen Energy  
1162 E. Sheffield Ave  
Chandler, AZ 85225  
USA

Subject: manuscript *Effect of backpressure and iron addition on desorption kinetics of  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  system*

Dear Mr. Veziroglu,

On behalf of all authors I would like to submit our paper entitled **Effect of backpressure and iron addition on desorption kinetics of  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  system**. In this paper we show that a sudden reduction of pressure greatly enhance the dehydrogenation kinetics by elimination of the incubation time. We also show that iron doping do not improve the dehydrogenation kinetics but make the reaction more complete. We think that these results could be presented as a letter in your journal.

We will gladly answer all questions and comments of the referees assigned to our paper.

Sincerely,

Jacques Huot  
Professor, Physics department  
Université du Québec à Trois-Rivières and Hydrogen Research Institute  
3351 des Forges, CP 500  
Trois-Rivières (Qc) G9A 5H7, Canada  
Tel: 1-819-376-5011 ext.3576  
Fax: 1-819-376-5164,  
e-mail: [jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca)

## Effect of backpressure and iron addition on desorption kinetics of $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ system

F. Morin, J. Huot\*

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351  
Boul. des Forges, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

\*Corresponding author. Fax: +1 819 376 5164  
*E-mail address:* [jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca) (J. Huot)

### Abstract

The system  $\text{LiBH}_4 + 1/2\text{MgH}_2$  presents enhanced hydrogen sorption properties compared to the individual hydrides. As the desorption pathway of this system presents a strong dependency over pressure and temperature, we investigated the effect of hydrogen backpressure on the desorption kinetics. We also studied also the effect of iron on the sorption kinetic. At 693K desorption under a backpressure of 1210 kPa was extremely slow. When the backpressure was set to 370 kPa desorption was much faster but a long incubation time was needed. We found that by suddenly reducing the pressure from 1270 kPa to 370 kPa the incubation time was effectively removed and the reaction proceeds rapidly. We also found that addition of iron did not have any effect on the kinetics but made the reaction more complete.

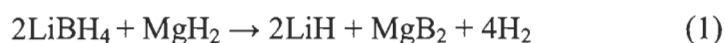
**Keywords:** Complex Hydride;  $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ ; Metal Hydride; iron



## 1. Introduction

Conventional metal-hydride cannot meet the gravimetric density requirements of most practical applications. This fact stimulated recent researches on light element complex hydride such as alanates, amides, and borohydride. However, due to their strong covalent or ionic bounds, these hydrides often present operating conditions that prevent their utilization in practical applications.

LiBH<sub>4</sub>, as well as others borohydrides, presents two main drawbacks: high thermodynamic stability and slow kinetics [1-3]. However, Vajo [4-6] and Klassen [7, 8] made a remarkable progress showing that, in the MgH<sub>2</sub>/LiBH<sub>4</sub> system, the decomposition reaction proceeds through the formation of an intermediate compound (MgB<sub>2</sub>) which leads to an effective destabilization [9][10][11].



To guarantee the formation of MgB<sub>2</sub>, which is necessary to the reversibility of the reaction (1), a certain level of hydrogen backpressure is needed, about 5 bar at 673 K [8, 12, 13]. It has been shown that without additives, MgH<sub>2</sub> is rapidly desorbed after which there is an incubation time before the completion of the reaction [6, 8]. In an effort to reduce the incubation time, we investigated the effect of iron as a nucleation point. Iron was selected because it is immiscible in both Mg and Li. Evidently immiscible elements may form stable hydrides[14]. It is the case for Mg and Fe, but even if the ternary hydride Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> is formed it may still act as a nucleation point for reaction (1).

We also investigated the effect of sudden reduction of backpressure on the dehydrogenation kinetics and incubation times. Here, the idea was that an abrupt variation of pressure may partially destabilize the system and lead to nucleation. As was shown by Boesenberg et al. the desorption pathway has a strong dependency upon temperature and pressure [15]. A sudden change of backpressure may alter the

thermodynamic equilibrium and provide the nucleation points needed for the reaction to start.

## 2. Experimental

Commercial  $\text{LiBH}_4$  (95% Alfa Aesar),  $\text{MgH}_2$  (99% Alfa Aesar) and Fe (99.9% Aldrich) powders were used as received. The  $\text{MgH}_2$  was first milled in a SPEX8000 for 5 hours at a ball to powder weight ratio of 10: 1. A part of the milled powder was removed and  $\text{LiBH}_4$  and Fe were added in order to keep the ball to powder ratio constant. The mixture was then milled for one hour. Two samples were prepared, 0 and 10 wt.% Fe. All handlings were done in an argon filled glove box.

XRD measurements were performed on a BRUKER D8 Focus ( $\text{Cu K}\alpha$ ) with Bragg-Brentano geometry. The compound being pyrophoric, all samples were enclosed in an argon-filled sample holder.

Dehydrogenation kinetics were measured on a Sievert-type apparatus. For each measurement, the sample was heated from room temperature to 693 K at a rate of 5K /min. The temperature was then kept at 693K until complete dehydrogenation. Pressure was recorded during the whole experiment and hydrogen capacity calculated from the pressure drop.

## 3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD pattern for the  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ wt\%Fe}$  for  $X= 0$  and 10. It is clear that only reflections due to  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{MgH}_2$  and Fe are seen. The  $\text{MgH}_2$  peaks are much broader than  $\text{LiBH}_4$  and Fe peaks because the former has been ball milled 5 hours prior to addition of the other compounds. Since no other reflections are seen, we can conclude that no reaction occurred between  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{MgH}_2$  and Fe compounds during milling. The only effect was a reduction of crystallite size and mixing of the components.

The desorption kinetics under 370 kPa and 1210 kPa hydrogen backpressure of undoped  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  are shown in Figure 2. Both curves show a rapid

decomposition of  $\text{MgH}_2$  at around 673 K. After this step, if the backpressure is high (1210 kPa) the system starts a very slow desorption that ends after 50h. The slope is linear and does not change until completion of the reaction. For a low backpressure (370 kPa), the  $\text{MgH}_2$  decomposition step is followed by a 5 to 6 hours incubation time after which the total decomposition proceeds in about 1.5 hours. In both high and low backpressure experiments, formation of  $\text{MgB}_2$  and reabsorption was achieved (result not shown). For both curves, the released capacity was 9.8 wt.% compared to a theoretical capacity of 11.5 wt.%.

It is clear that the backpressure does not have any influence on the decomposition of  $\text{MgH}_2$  but has a strong impact on the rest of the reaction. At high backpressure the reaction is very slow while for low backpressure the reaction is quite fast but only after a relatively long incubation time. It seems that after  $\text{MgH}_2$  decomposition the system is in some kind of metastable state and needs some disturbance to get the reaction started. We thus decided to see if a sudden change of backpressure could be a sufficient disturbance on the system to initiate the start of the reaction. Thus, the following experiment was performed. First the hydrogen backpressure was set at 1210 kPa for the start of the experiment. Following the decomposition of  $\text{MgH}_2$  the high pressure was kept for about 40 minutes in order to well establish the slow desorption part of the reaction. The pressure was then suddenly lowered to 370 kPa and kept at that value until complete dehydrogenation.

In figure 3 we present the curves of  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ wt\%Fe}$  with  $X=0$  and 10 compounds desorbed with the experimental procedure just explained. As expected, for up to two hours the curves show the same profile as in figure 2. However, immediately after reduction of backpressure to 370 kPa the system starts instantaneously to release hydrogen without any incubation time. The same phenomenon is observed for compounds with and without iron. Furthermore, the iron doped compound does not present any change of kinetic compared to the undoped one. However, if we express the measured capacity in terms of theoretical capacity we find that the undoped compound

released 87% of its theoretical capacity while the doped compound released 91%. Thus doping with iron did not improve the kinetics but help the completeness of the reaction.

To verify this hypothesis, we took X-ray diffraction patterns of doped and undoped samples after complete dehydrogenation. They are shown in figure 4. In each pattern, the products of reaction (1),  $\text{MgB}_2$  and  $\text{LiH}$ , are found. In the doped compound, the iron diffraction peak is also seen which means that iron did not react with the other elements during the desorption process. The interesting fact is that the undoped compound pattern shows small peaks indicating the presence of  $\text{LiBH}_4$ . These peaks are absent in the iron-doped pattern. This is in agreement with the dehydrogenation experiments shown in Figure 3 and is another indication that the presence of iron leads to a more complete reaction.

#### **4. Conclusion**

Desorption of  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$  undoped and doped with 10 wt-% of iron has been investigated. Results show that addition of iron does not change the desorption behavior of the system but helps the completeness of the reaction. We have shown that, after  $\text{MgH}_2$  hydrogen release, abruptly varying the hydrogen backpressure from a high to a low pressure eliminates the incubation time of the decomposition reaction (1). These results seem to indicate that nucleation barrier is the rate limiting step for the dehydrogenation reaction of this system.

#### **Acknowledgements**

This investigation was supported by a grant from Natural Resources Canada. F. Morin would like to thanks Hydro-Québec and UQTR for financial support.

## References

- [1] Au, M., et al., Stability and Reversibility of Lithium Borohydrides Doped by Metal Halides and Hydrides. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(47): 18661-18671.
- [2] Mauron, P., et al., Stability and reversibility of LiBH<sub>4</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008. 112(3): 906-910.
- [3] Zuttel, A., et al., Hydrogen storage properties of LiBH<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. 356: 515-520.
- [4] Vajo, J.J., et al., Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 446: 409-414.
- [5] Du, A.J., et al., First Principle Study of Hydrogenation of MgB(2): An Important Step Toward Reversible Hydrogen Storage in the Coupled LiBH(4)/MgH(2) System. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009. 9(7): 4388-4391.
- [6] Vajo, J.J., S.L. Skeith, and F. Mertens, Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH<sub>4</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(9): 3719-3722.
- [7] Barkhordarian, G., et al., Unexpected kinetic effect of MgB<sub>2</sub> in reactive hydride composites containing complex borohydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 440(1-2): L18-L21.
- [8] Bosenberg, U., et al., Hydrogen sorption properties of MgH<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub> composites. *Acta Materialia*, 2007. 55(11): 3951-3958.
- [9] Yu, X.B., D.M. Grant, and G.S. Walker, A new dehydrogenation mechanism for reversible multicomponent borohydride systems - The role of Li-Mg alloys. *Chemical Communications*, 2006(37): 3906-3908.
- [10] Sridechprasat, P., et al., Catalyzed LiBH(4) and MgH(2) mixture for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(1): 1200-1205.
- [11] Puzskiel, J.A. and F.C. Gennari, Reversible hydrogen storage in metal-doped Mg-LiBH(4) composites. *Scripta Materialia*, 2009. 60(8): 667-670.
- [12] Nakagawa, T., et al., Thermal analysis on the Li-Mg-B-H systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 446: 306-309.
- [13] Shim, J.H., et al., Effect of Hydrogen Back Pressure on Dehydrogenation Behavior of LiBH(4)-Based Reactive Hydride Composites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010. 1(1): 59-63.
- [14] Miedema, A.R., K.H.J. Buschow, and H.H. Vanmal, Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides?. *Journal of the Less-Common Metals*, 1976. 49(1-2): 463-472.
- [15] Bosenberg, U., et al., Pressure and Temperature Influence on the Desorption Pathway of the LiBH(4)-MgH(2) Composite System. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(35): 15212-15217.

Fig 1: XRD pattern of  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ wt\%Fe}$  for  $X= 10\text{wt.}\%$  (top pattern) and  $0 \text{ wt}\%$  (bottom pattern).

Fig 2: Desorption kinetics at  $420^\circ\text{C}$  of  $\text{LiBH}_4 / \text{MgH}_2$  under  $370 \text{ kPa}$  and  $1210 \text{ kPa}$ .

Fig 3: Desorption kinetics of  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ wt\%Fe}$  ( $x= 0, 10$ ). Hydrogen backpressure drops from  $1200$  to  $370 \text{ kPa}$  at about  $2 \text{ h}$ .

Fig 4: XRD pattern of desorbed  $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + X \text{ wt\%Fe}$  for respectively top to bottom  $X= 10$  and  $0 \text{ wt}\%$ .

figure 1

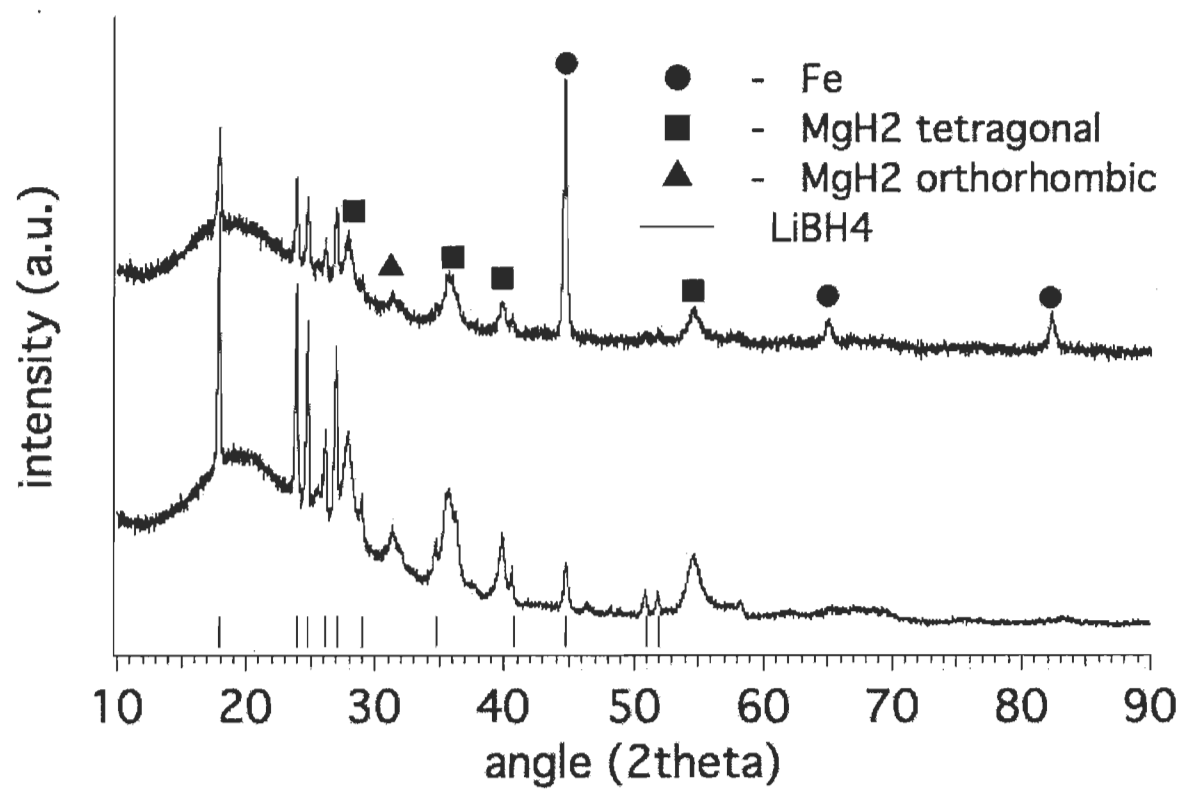


figure 2

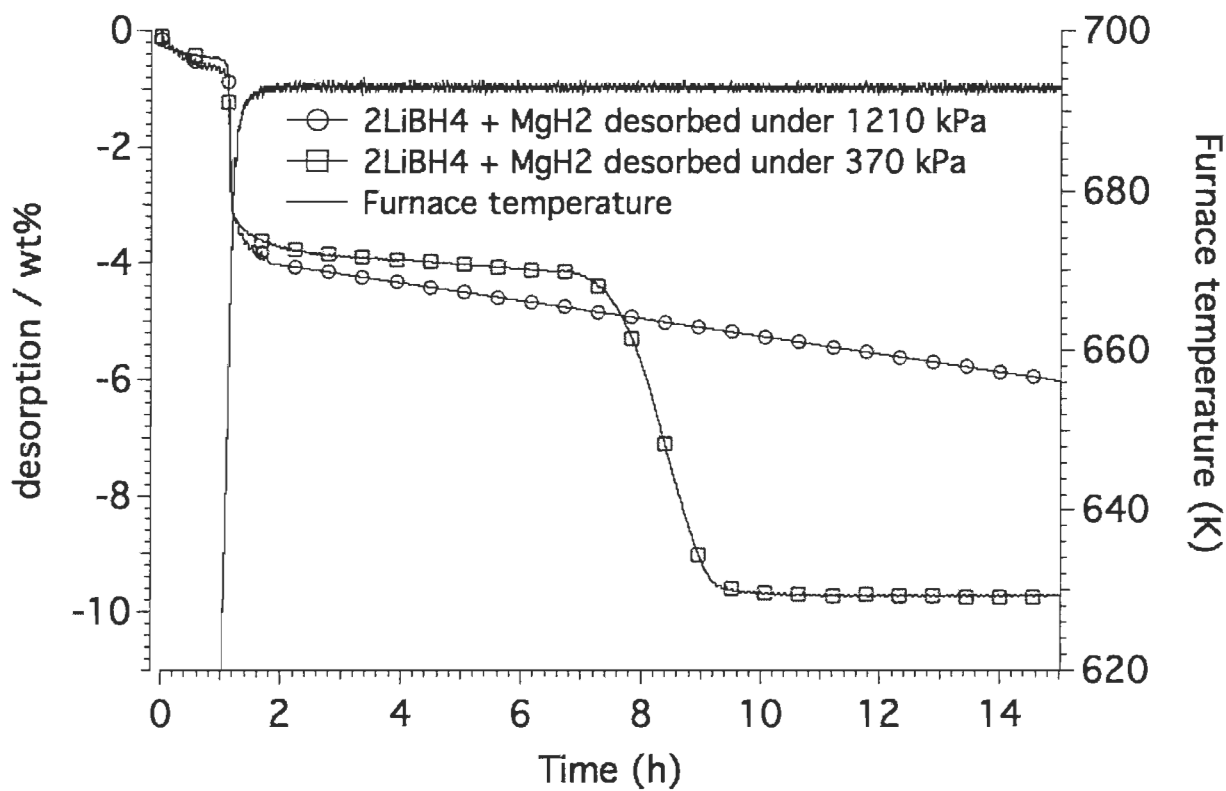




figure 3

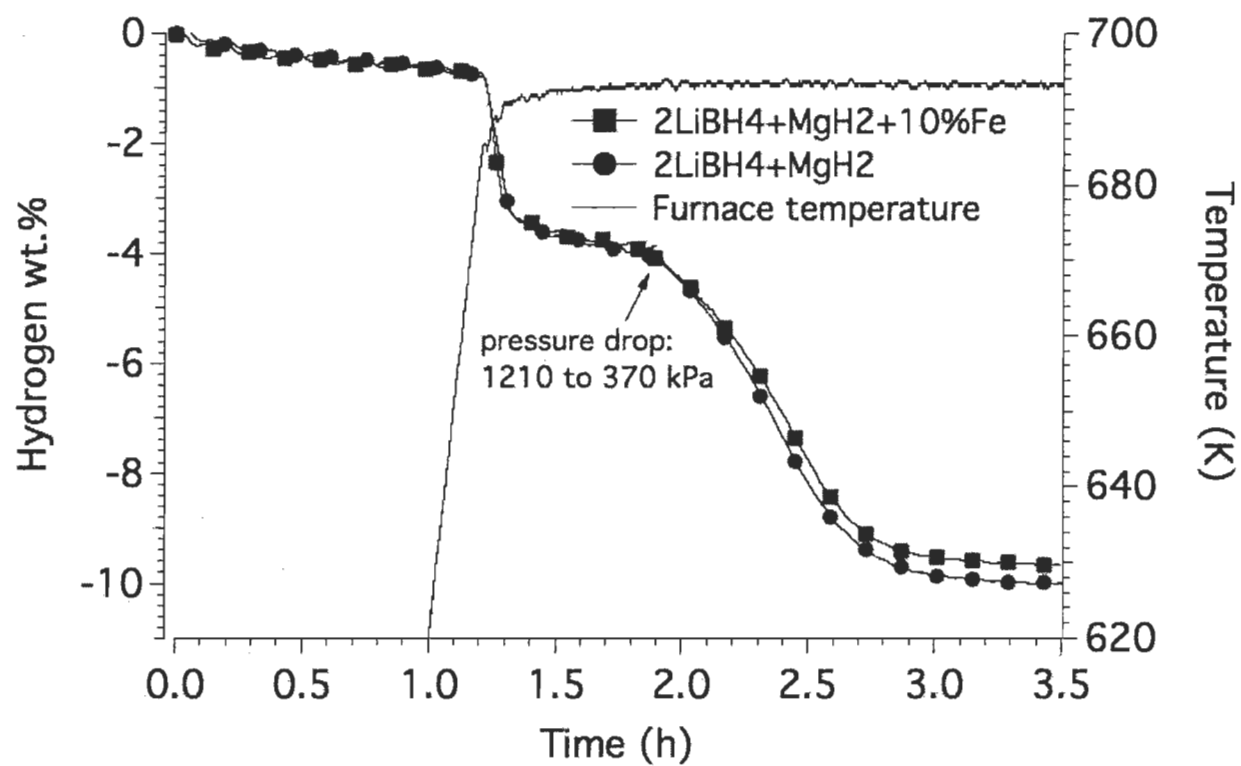


figure 4

